




**Method for manufacturing laminated dielectrics**

**Patent number:** DE10235253  
**Publication date:** 2003-04-30  
**Inventor:** SUMIYA ATSUHIRO (JP); YASUDA ETURO (JP); SHINDO HITOSHI (JP); SUZUKI YASUNORI (JP); YAMAMOTO TAKASHI (JP); NAGAYA TOSHIATSU (JP); KIHARA NORIAKI (JP)  
**Applicant:** NIPPON SOKEN (JP); DENSO CORP (JP)  
**Classification:**  
- international: C04B35/638; H01L41/083; H01L41/24; C04B35/63; H01L41/083; H01L41/24; (IPC1-7): H01L41/22  
- european: C04B35/64B; C04B35/493; C04B35/638; H01L41/083; H01L41/24  
**Application number:** DE20021035253 20020801  
**Priority number(s):** JP20010234740 20010802; JP20020180167 20020620

**Also published as:**

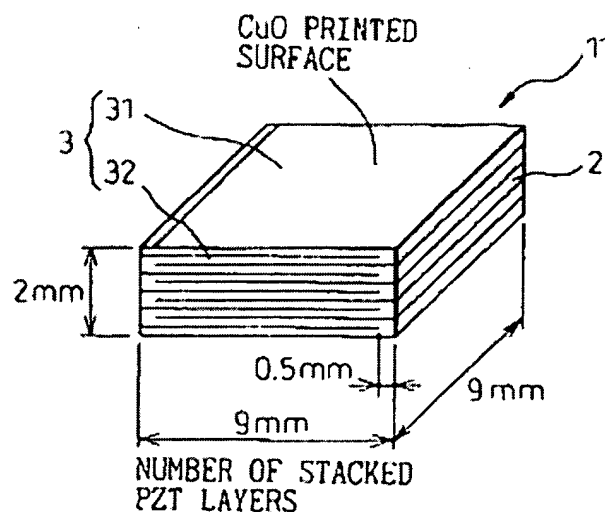
 US6809040 (B2)  
 US2003027432 (A1)  
 JP2003115620 (A)

**Report a data error here**

Abstract not available for DE10235253

Abstract of corresponding document: **US2003027432**

It is an object of the present invention to manufacture large-sized laminated dielectrics of high quality which permit adjustment of the atmosphere during sintering process to be accomplished easily, and which can eliminate the problems such as expansion due to reaction with the atmosphere gas. According to the present invention, when a laminated body 1, consisting of oxide dielectric layers 2 and inner electrode layers 3 having a base metal such as Cu as a main component, is sintered in a reducing atmosphere, a mixed gas having CO<sub>2</sub> gas as a main component and containing optional amount of CO gas and O<sub>2</sub> gas is used. By using the equilibrium system of  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  and adjusting the amounts of CO gas and O<sub>2</sub> gas, oxygen partial pressure in the atmosphere gas can be easily and stably adjusted and fluctuation and variation in the atmosphere can be suppressed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



39 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 102 35 253 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
H 01 L 41/22

21 Aktenzeichen: 102 35 253.4  
22 Anmeldetag: 1. 8. 2002  
43 Offenlegungstag: 30. 4. 2003

DE 102 35 253 A 1

30 Unionspriorität:

2001/234740 02. 08. 2001 JP  
2002/180167 20. 06. 2002 JP

71 Anmelder:

Nippon Soken, Inc., Nishio, Aichi, JP; Denso Corp.,  
Kariya, Aichi, JP

74 Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336  
München

72 Erfinder:

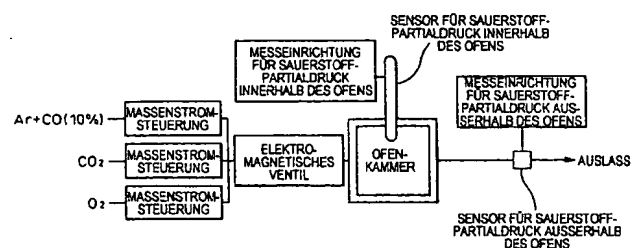
Sumiya, Atsuhiko, Nishio, Aichi, JP; Yasuda, Eturo,  
Nishio, Aichi, JP; Shindo, Hitoshi, Nishio, Aichi, JP;  
Suzuki, Yasunori, Nishio, Aichi, JP; Yamamoto,  
Takashi, Kariya, Aichi, JP; Nagaya, Toshiatsu,  
Kariya, Aichi, JP; Kihara, Noriaki, Nishio, Aichi, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von Schichtdielektrika

57 Ein Schichtkörper, der aus dielektrischen Oxidschichten und aus als Hauptbestandteil ein unedles Metall wie Cu enthaltenden Innenelektrodenschichten besteht, wird in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert, indem ein Mischgas verwendet wird, dessen Hauptbestandteil ein CO<sub>2</sub>-Gas ist und das eine optionale Menge CO-Gas und O<sub>2</sub>-Gas enthält. Indem von dem Gleichgewichtssystem  $\text{CO}_2 + 2\text{CO} + (1/2)\text{O}_2$  Verwendung gemacht wird und die Mengen an CO-Gas und O<sub>2</sub>-Gas eingestellt werden, kann der Sauerstoffpartialdruck in dem Atmosphärendruck leicht und stabil eingestellt werden, sodass Schwankungen und Änderungen der Atmosphäre unterdrückt werden. Mit diesem Herstellungsverfahren lässt sich ein großes Schichtdielektrikum hoher Qualität herstellen, wobei die Atmosphäre während des Sintervorgangs leicht eingestellt werden kann und Probleme wie eine Ausdehnung aufgrund einer Reaktion mit dem Atmosphärendruck behoben werden können.



DE 102 35 253 A 1

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Schichtdielektrika, die als Materialien für elektronische Komponenten wie piezoelektrische Aktuatoren und dergleichen verwendet werden, und insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Schichtdielektrika, die aus einem Schichtkörper dielektrischer Oxidschichten wie PZT usw. und Innenelektroden bestehen, die als Hauptbestandteil ein unedles Metall enthalten.

[0002] Schichtdielektrika, die in elektronischen Komponenten wie piezoelektrischen Aktuatoren und dergleichen genutzt werden, werden im Allgemeinen dadurch gebildet, dass abwechselnd Grünlagen aus dielektrischem Oxidmaterial wie PZT (Blei-Zirconat-Titanat) und als Innenelektroden zu verwendende Metallschichten aufeinander geschichtet werden und der Schichtkörper zu einer Einheit zusammengepresst wird. Als Materialien für die Innenelektroden kommen üblicherweise weitgehend Edelmetalle wie Pd, Pt, Pd-Ag usw. zum Einsatz. Allerdings sind Edelmetalle sehr teuer und erhöhen die Herstellungskosten.

[0003] Daher wurde in den letzten Jahren als Material für die Innenelektroden in den Schichtdielektrika verstärkt unedle Metalle (Cu, Ni usw.) Beachtung geschenkt. Unedle Metalle haben abgesehen davon, dass sie preiswert sind, zwar noch weitere Vorteile wie eine gute Migrationsbeständigkeit, doch sind mit der Tatsache, dass unedle Metalle bei hohen Temperaturen leicht dazu tendieren, in einer oxidierenden Atmosphäre zu oxidieren, auch Probleme verbunden. Beim Sintern eines Schichtkörpers, der als Innenelektroden ein unedles Metall einsetzt, ist es daher notwendig, den Schichtkörper in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre zu brennen, um eine Beeinträchtigung der Elektrodenfunktion zu vermeiden.

[0004] Als neutrale oder reduzierende Atmosphäre wird typischerweise ein Mischgas aus  $N_2$ ,  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  usw. verwendet. Um die Einstellung der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre zu erleichtern, schlägt die JP 05-335177 A beispielsweise ein Verfahren vor, bei dem ein Mischgas eingesetzt wird, dessen Hauptbestandteil ein  $CO_2$ - oder CO-Gas hoher Reinheit ist und das optional mit einstellbarer Konzentration ein  $H_2$ -Gas und ein  $O_2$ -Gas enthält. Indem die Zufuhr an  $H_2$ - und  $O_2$ -Gas geändert wird, lässt sich mit diesem Verfahren rasch die Sauerstoffkonzentration auf einen Zielwert einstellen.

[0005] Falls jedoch wie bei einem Oxiddielektrikum wie PZT in der Zusammensetzung PbO enthaltende Verbindungen verwendet werden, findet bei Temperaturen von  $300^\circ C$  und mehr eine Reduzierung des PbO statt, wenn in dem Atmosphärgas während des Sinterns  $H_2$  enthalten ist, und kann das entstehende Pb diffundieren, was zu dem Problem einer schwankenden Zusammensetzung führen kann. Wenn die Zusammensetzung des Oxiddielektrikums außerdem Erdalkalimetalle enthält, können die Erdalkalimetalle, sofern  $H_2O$  in der Atmosphäre enthalten ist, mit dem  $H_2O$  reagieren, was zu einer Ausdehnung des Schichtkörpers (Zimmertemperatur  $\sim 400^\circ C$ ) führt und die Herstellung nur kleiner Schichtdielektrika erlaubt.

[0006] Angesichts der oben beschriebenen Probleme liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines großen Schichtdielektrikums hoher Qualität zur Verfügung zu stellen, das eine leichte Einstellung der Atmosphäre während des Sintervorgangs erlaubt und das Probleme wie eine schwankende Zusammensetzung des Oxiddielektrikums und eine Ausdehnung aufgrund einer Reaktion mit dem Atmosphärgas vermeidet. Gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums vorgesehen, bei

dem ein Schichtkörper, der aus dielektrischen Oxidschichten und aus Innenelektroden besteht, deren Hauptbestandteil ein unedles Metall ist, in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert wird und das dadurch gekennzeichnet ist, dass dieser Sinterschritt in einem Mischgas erfolgt, dessen Hauptbestandteil  $CO_2$ -Gas ist und das eine optionale Menge CO-Gas und  $O_2$ -Gas enthält, und dass der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre innerhalb eines vorbestimmten Bereichs eingestellt wird, indem die Menge des angesprochenen CO-Gases und  $O_2$ -Gases eingestellt wird.

[0007] Das Sintern des Schichtdielektrikums erfolgt also erfindungsgemäß in einem Mischgas, dessen Hauptbestandteil  $CO_2$ -Gas ist und das außerdem CO-Gas und  $O_2$ -Gas in beliebig einstellbaren Konzentrationen enthält, um den Sauerstoffpartialdruck in dem Atmosphärgas auf den Zielsauerstoffpartialdruck zu steuern. Wenn also die Atmosphäre in dem Ofen von diesem Zielwert abweicht, kann die Zufuhrmenge an CO-Gas oder  $O_2$ -Gas erhöht oder erniedrigt werden, um den Sauerstoffpartialdruck rasch in den vorbestimmten Bereich zu bringen. Probleme wie bei dem herkömmlichen Verfahren, bei dem in der Atmosphäre  $H_2$ -Gas und  $H_2O$  enthalten sind, wie etwa eine schwankende Zusammensetzung des Dielektrikums oder das Ausdehnen des Dielektrikums, treten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf.

[0008] Die Atmosphäre in dem Ofen wird in einem Gleichgewicht aus  $CO_2$ -Gas, CO-Gas und  $O_2$ -Gas gehalten, das durch die Gleichung  $CO_2 + CO \rightleftharpoons 2CO + (1/2)O_2$  bestimmt ist. Indem die Menge an CO-Gas und  $O_2$ -Gas unter Nutzung dieses Gleichgewichtssystems eingestellt wird, kann der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre leicht und stabil gesteuert werden und können Änderungen und Schwankungen der Atmosphäre unterdrückt werden. Die Atmosphäre in dem Ofen lässt sich daher während des Sintervorgangs leicht einstellen, und es können große Schichtdielektrika mit einem guten Erscheinungsbild und hoher Qualität erzielt werden.

[0009] Gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung ist es während des oben angesprochenen Sinterschritts wünschenswert, das Verhältnis der Gasbestandteile in dem Ofen zugeführten Mischgas vorzugsweise im Bereich  $CO_2 : CO : O_2 = 5000 : 500 \sim 0 : 20 \sim 0$  zu halten und den Sauerstoffpartialdruck in dem Atmosphärgas innerhalb eines geeigneten Bereichs zu halten, in dem ein Schmelzen der unedlen Metallelektroden und eine Diffusion der Elektrode in die Zusammensetzung unterdrückt werden kann.

[0010] So ist es genauer gesagt gemäß einer dritten Ausgestaltung der Erfindung wünschenswert, den Sauerstoffpartialdruck des Atmosphärgases während des angesprochenen Sinterschritts abhängig von der Sintertemperatur in einem Bereich einzustellen, in dem es zu keiner Reduktion des Oxids kommt, das die angesprochenen dielektrischen Oxidschichten bildet, und in dem die elektrische Leitfähigkeit des unedlen Metalls, das die angesprochenen Innenelektroden bildet, nicht beeinträchtigt wird. Da sich der Bereich des Sauerstoffpartialdrucks, in dem die oxidative Diffusion der unedlen Metallelektroden unterdrückt und die Schwankung der Zusammensetzung des dielektrischen Bestandteils vermieden werden kann, mit der Sintertemperatur ändert, sollte die Atmosphäre so eingestellt werden, dass abhängig von der Sintertemperatur der optimale Sauerstoffpartialdruck erreicht wird, um Schichtdielektrika besserer Qualität und höherer Zuverlässigkeit zu erzielen.

[0011] Gemäß einer vierten Ausgestaltung der Erfindung wird vor dem angesprochenen Sinterschritt vorzugsweise ein Reduktionsbehandlungsschritt vorgesehen, in dem der angesprochene Schichtkörper zur Reduktionsbehandlung der Innenelektroden einer Wärmebehandlung in

einer reduzierenden Atmosphäre unterzogen wird. Während dieses Reduktionsbehandlungsschritts wird der Sauerstoffpartialdruck des Atmosphärgases (Sauerstoffpartialdruck außerhalb des Ofens) vorzugsweise im Bereich  $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-25}$  atm gehalten, damit ein Metallisierungsvorgang bewerkstelligt werden kann, während die Reduktion des Oxid dielektrikums unterdrückt und das Schmelzen der unedlen Metallelektrode und die Diffusion der Elektrode in die Zusammensetzung vermieden werden.

[0012] Gemäß einer fünften Ausgestaltung der Erfindung lassen sich die Vorgänge wie das Sintern usw. vorteilhaft durchführen, wenn in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite oder in einer Position auf entweder der Ober- oder der Unterseite des angesprochenen Schichtkörpers Lüftungspalten, die aus Materialien gebildet sind, die mit dem Schichtkörper keine Reaktion eingehen, so angeordnet werden, dass sie sich mit ihm in Kontakt befinden. Die Lüftungspalte kann aus Materialien gebildet sein, die mit dem Schichtkörper im Wesentlichen keine Reaktion eingehen und Lüftungsporen aufweisen, beispielsweise aus Erdalkalimetalloxiden wie MgO.

[0013] Gemäß einer sechsten Ausgestaltung der Erfindung kann in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite oder in einer Position auf entweder der Ober- oder Unterseite des angesprochenen Schichtkörpers eine Abstandsschicht angeordnet werden, die aus einem Wabenkörper, einem porösen Aufbau, einer Gitterplatte oder einem Gitterkörper besteht, die sich aus einer Keramik oder aus einem Metall zusammensetzen, das mit einem der in den Innenelektrodenschichten des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist. Wenn diese eine gute Gasdurchlässigkeit aufweisende Abstandsschicht auf der Ober- und/oder Unterseite des Schichtkörpers angeordnet wird, wird die Atmosphäre an der Ober- und/oder Unterseite des Schichtkörpers während der Sinter- und Reduktionsvorgänge vorteilhaft homogenisiert.

[0014] Gemäß einer siebten Ausgestaltung der Erfindung kann auf der Oberseite des angesprochenen Schichtkörpers ein Gewicht angeordnet werden, das sich aus einer Keramik oder aus einem Metall zusammensetzt, das mit einem der in den Innenelektrodenschichten des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist. Die Größe dieses Gewichts ist vorzugsweise größer als die des Schichtkörpers, sodass das Gewicht, während in diesem Zustand die Vorgänge Sintern usw. durchgeführt werden, wirksam eine Verformung in Dickenrichtung des Schichtkörpers unterdrücken kann.

[0015] Gemäß einer achten Ausgestaltung der Erfindung können in dem oben angesprochenen Reduktionsbehandlungsschritt die Lüftungspalten, die Abstandsschichten und das Gewicht, die bei der fünften bis siebten Ausgestaltung der Erfindung beschrieben sind, alle zusammen, einzeln oder in Kombination verwendet werden. Wenn diese je nach Bedarf geeignet kombiniert werden, kann die Atmosphäre bei der Behandlung gleichmäßig über den gesamten Schichtkörper diffundieren, wodurch Schwankungen bei der Reduktion der Innenelektrodenschichten beseitigt werden, sodass eine verbesserte Produktqualität erzielt wird.

[0016] Gemäß einer neunten Ausgestaltung der Erfindung können in dem oben angesprochenen Sinterschritt die Lüftungspalten, die Abstandsschichten und das Gewicht, die bei der fünften bis siebten Ausgestaltung der Erfindung beschrieben wurden, alle zusammen, einzeln oder in Kombination verwendet werden. Wenn diese je nach Bedarf geeignet kombiniert werden, kann die Sinteratmosphäre gleichmäßig zugeführt werden, sodass der gesamte Schichtkörper gleichmäßig gesintert werden kann und Probleme wie eine Delamination oder Risse behoben werden können.

[0017] Gemäß einer zehnten Ausgestaltung der Erfindung

ist im Sinterschritt oder im Reduktionsbehandlungsschritt die Gasdurchlässigkeit für das Atmosphärgas auf der Oberseite und der Unterseite des Schichtkörpers vorzugsweise im Wesentlichen die gleiche. Auf diese Weise kann das Atmosphärgas der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers gleichmäßig zugeführt werden, sodass nach der Bewerkstelligung der Reduktionsbehandlung die Reduktionsmenge der unedlen Metalle in der Innenelektrodenschicht über das gesamte Bauteil hinweg gleichmäßig sein kann. Außerdem können Probleme wie eine Diffusion der unedlen Metalle in das Bauteil nach dem Sinterschritt, Fehler im äußeren Erscheinungsbild des Bauteils und dergleichen verhindert werden.

[0018] Gemäß einer elften Ausgestaltung der Erfindung kann die Erfindung vorteilhaft in einem Fall Anwendung finden, in dem das Gesamtvolumen des angesprochenen Schichtkörpers ganze  $8 \text{ mm}^3$  groß ist. Wenn das Sintern entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt, sind die Unterschiede bei der Verteilung des dem angesprochenen Schichtkörpers zugeführten Atmosphärgases klein genug, um ein gleichmäßiges Sintern zu erlauben, sodass große Schichtdielektrika hoher Qualität realisiert werden können.

[0019] Gemäß einer zwölften Ausgestaltung der Erfindung kann die Erfindung vorteilhaft in einem Fall Anwendung finden, in dem der angesprochene Schichtkörper eine Dicke von mindestens 2 mm und in der zur Innenelektrode parallelen Richtung eine Fläche von mindestens  $4 \text{ mm}^2$  hat. Wenn das Sintern entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt, sind die Unterschiede bei der Verteilung des dem angesprochenen Schichtkörpers zugeführten Atmosphärgases gering genug, um ein gleichmäßiges Sintern zu erlauben, sodass große Schichtdielektrika hoher Qualität realisiert werden können.

[0020] Gemäß einer dreizehnten Ausgestaltung der Erfindung kann die Erfindung besonders wirksam in einem Fall Anwendung finden, in dem die Zusammensetzung der angesprochenen dielektrischen Oxidschicht, etwa wie bei einem PZT-Material, Blei enthält. In diesem Fall kann eine Verschlechterung der Produktqualität vermieden werden, indem der Sauerstoffpartialdruck in dem Atmosphärgas stabil gesteuert wird und indem dadurch die Reduktion der Bleioxide unterdrückt wird.

[0021] Gemäß einer vierzehnten Ausgestaltung der Erfindung werden für die Innenelektrodenschichten des angesprochenen Schichtkörpers vorteilhaft Schichten verwendet, die als Hauptbestandteilselement Kupfer enthalten. Das ist deswegen wünschenswert, weil diese preiswert sind und eine gute Migrationsbeständigkeit haben.

[0022] Es folgt nun eine genauere Beschreibung der Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen, wobei auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen wird. In den Zeichnungen zeigen:

[0023] Fig. 1(a) und Fig. 1(b) schematisch in Perspektivansicht den Aufbau einer Schichtkörpereinheit bzw. eines durch Aufeinanderanschichten der Schichtkörpereinheiten erzielten Schichtkörpers;

[0024] Fig. 2(a) bis Fig. 2(c) auseinandergezogene Perspektivansichten des Halteraufbaus bei einem Entfettungsschritt und Fig. 2(d) grafisch den Temperaturverlauf während des Entfettungsvorgangs;

[0025] Fig. 3 grafisch den Temperaturverlauf während der Reduktionsbehandlung;

[0026] Fig. 4(a) eine Perspektivansicht des Halteraufbaus beim Sinterschritt, Fig. 4(b) und Fig. 4(c) eine auseinandergezogene Perspektivansicht bzw. eine Seitenansicht von Fig. 4(a), Fig. 4(d) und Fig. 4(e) Seitenansichten eines weiteren Beispiels des Halteraufbaus und Fig. 4(f) und Fig. 4(g)

auseinandergezogene Perspektivansichten, die den Fall zeigen, dass der Wabenaufbau und die Poren der Lüftungsplatten senkrecht bzw. parallel sind;

[0027] Fig. 5 den Aufbau des Sinterofens und des Rohrleitungssystems beim Sinterschritt;

[0028] Fig. 6(a) grafisch den angestrebten Verlauf der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks, Fig. 6(b) grafisch den tatsächlichen Verlauf der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks und Fig. 6(c) den Zusammenhang zwischen Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, bei dem es zu einer Oxidation von Cu und einer Reduktion von PbO kommt;

[0029] Fig. 7 eine Seitenansicht des äußeren Erscheinungsbilds eines auf herkömmliche Weise hergestellten Schichtdielektrikums;

[0030] Fig. 8 eine Seitenansicht des äußeren Erscheinungsbilds eines auf herkömmliche Weise hergestellten Schichtdielektrikums;

[0031] Fig. 9 eine Seitenansicht des äußeren Erscheinungsbilds eines durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Schichtdielektrikums; und

[0032] Fig. 10(a) eine Perspektivansicht eines Schichtkörpers, die den Reduktionsanteil der Innenelektroden bei Vorliegen einer Abschirmung zeigt, Fig. 10(b) eine Ansicht, die das Reduktionsbehandlungsverfahren unter Anordnung einer Abstandsschicht zeigt, und Fig. 10(c) eine Perspektivansicht des Schichtkörpers, die den Reduktionsanteil der Innenelektroden bei Durchführung des Reduktionsbehandlungsverfahrens von Fig. 10(b) zeigt.

[0033] Das erfindungsgemäße hergestellte Schichtdielektrikum hat einen Schichtaufbau, in dem abwechselnd dielektrische Oxidschichten und Innenelektroden, die als Hauptbestandteil ein unedles Metall enthalten, übereinander geschichtet sind. Und zwar werden für die dielektrischen Oxidschichten bildenden dielektrischen Materialien vorteilhaft PZT-Keramiken wie  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  bzw. Keramiken eingesetzt, die durch teilweisen Austausch mit Elementen wie Sr, Mn, Y, Nb usw. erzielt worden sind. Die genauen Einzelheiten der Zusammensetzung, wie etwa die Austauschelemente, das Verhältnis der miteinander vermischten Elementbestandteile und dergleichen, können geeignet in Abhängigkeit von den erforderlichen Eigenschaften gewählt werden.

[0034] Zu den dielektrischen Oxidschichten können Hilfsoxide wie beispielsweise mit Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) vermishtes Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) hinzugegeben werden, sodass sich während des Sinterns eine Flüssigphase bildet und dadurch die Sintertemperatur der Oxiddielektrika gesenkt werden kann. Der Gehalt an  $\text{WO}_3$  in den Hilfsoxiden liegt vorzugsweise in einem Bereich von mehr als 0,5 Mol-% und weniger als 40 Mol-% bzw. bei  $16,5 \pm 1,5\%$ . Die Hilfsoxide können vorbereitet werden, indem  $\text{PbO}$  und  $\text{WO}_3$  jeweils so abgewogen werden, dass das Mischungsverhältnis in dem oben angegebenen Bereich liegt, und indem sie nach dem Mischen gesintert werden, damit eine Teilreaktion stattfindet. Dieses Vorbrennen in der Vorbereitungsphase ist nicht unbedingt erforderlich, da das Vorbrennen auch im Sinterschritt stattfindet, nachdem die Hilfsoxide mit dem dielektrischen Material gemischt worden sind. Es ist wünschenswert, die Ausgangsmaterialien mit Hilfe einer Medienumwälzmühle oder dergleichen zu feinem Pulver zu mahlen, damit sich das Reaktionsvermögen erhöht.

[0035] Für das Material der Innenelektrode werden unedle Metalle wie Cu, Ni usw. oder Legierungen verwendet, die als Hauptbestandteil unedle Metalle enthalten. Es werden vorzugsweise Cu oder als Hauptbestandteil Cu enthaltende Legierungsmaterialien verwendet. Nachdem durch Siebdruck eine Elektrodenpaste, die diese unedlen Metalle oder unedlen Metalllegierungen enthält, in einem vorbestimmten

Muster auf die Oberfläche der Grünlagen der dielektrischen Oxidschichten aufgedruckt worden ist, wird eine vorbestimmte Anzahl dieser Lagen übereinander geschichtet und unter Hitze und Druck miteinander verbunden, sodass sich ein Schichtkörper bildet. Dieser Schichtkörper wird entfettet, um Bindemittelbestandteile usw. zu entfernen. Das Entfetten erfolgt bei einer maximalen Entfettungstemperatur im Bereich  $400^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ . Das Entfetten muss nicht unbedingt in Umgebungsatmosphäre erfolgen, sondern kann auch in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff erfolgen.

[0036] Wenn nach dem Entfetten des Schichtkörpers und vor dem Sintern eine Elektrodenpaste Verwendung findet, die unedles Metalloxid enthält, wird bei dem unedlen Metalloxid eine Reduktionsbehandlung vorgenommen. Die Reduktionsbehandlung wird in einem reduzierenden Atmosphärgas vorgenommen, das zum Beispiel  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  enthält und dessen Sauerstoffpartialdruck vorzugsweise so gesteuert wird, dass der Sauerstoffpartialdruck außerhalb des Ofens im Bereich  $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-25}$  atm gehalten wird. In diesem Fall beträgt das effektive Verhältnis an  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ , das dem Ofen zugeführt wird,  $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 50 : 50 \sim 5,5$ . Wenn der Sauerstoffpartialdruck außerhalb des Ofens unterhalb dieses Bereichs liegt, wird das in den dielektrischen Oxidschichten enthaltene PbO reduziert und wird dadurch metallisches Blei freigesetzt, das mit Cu oder dergleichen in dem Elektrodenmaterial reagiert, sodass während der Hauptbehandlung bzw. während des Sinterns bei einer Temperatur von  $327^\circ\text{C}$  oder mehr eine unerwünschte Flüssigphase entsteht.

[0037] Die Temperatur der Reduktionsbehandlung sollte im Bereich  $325\text{--}400^\circ\text{C}$  liegen, und diese Temperatur sollte 0,25 ~ 16 Stunden lang aufrecht erhalten werden. Wenn diese Temperatur länger als wie oben angegeben aufrecht erhalten wird, kann es wiederum wie oben beschrieben zu einer Reduktion von PbO kommen.

[0038] Danach kann ein Schichtdielektrikum erzielt werden, indem der Schichtkörper in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert wird. Als Atmosphärgas während dieser Reduktionssinterung wird ein Mischgas verwendet, dessen Hauptbestandteil  $\text{CO}_2$ -Gas ist und das  $\text{CO}$ -Gas und  $\text{O}_2$ -Gas enthält. Indem die Menge des zugeführten  $\text{CO}$ -Gases und  $\text{O}_2$ -Gases eingestellt wird, lässt sich der Sauerstoffpartialdruck des Atmosphärgases (Sauerstoffpartialdruck im Ofen) leicht steuern. Es ist wünschenswert, dass das  $\text{CO}_2$ -Gas, das  $\text{CO}$ -Gas und das  $\text{O}_2$ -Gas eine hohe Reinheit von 99,9% oder mehr aufweisen, da sich dadurch die Steuerbarkeit der Atmosphäre verbessern lässt, die Auswirkungen von Verunreinigungen verringern lassen und die Produktqualität stabilisiert lässt.

[0039] Der Sauerstoffpartialdruck des Atmosphärgases (Sauerstoffpartialdruck im Ofen) wird in einem Bereich eingestellt, in dem keine Reduktion von PbO stattfindet und in dem es zu keiner Oxidation des Elektrodenmaterials kommt. Und zwar wird der Sauerstoffpartialdruck des Atmosphärgases (Sauerstoffpartialdruck im Ofen), wenn die Sintertemperatur  $500 \sim 1050^\circ\text{C}$  beträgt, im Bereich  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-15}$  atm eingestellt. Dabei ist es wünschenswert, dass das  $\text{CO}_2$ -Gas, das  $\text{CO}$ -Gas und das  $\text{O}_2$ -Gas dem Ofen im Verhältnis  $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 5000 : 50 : 0 : 20 \sim 0$  zugeführt werden, wobei dadurch, dass die zugeführte Menge abhängig von der Sintertemperatur auf den optimalen Wert gesteuert wird, die Freisetzung von PbO und die oxidative Diffusion von Innenelektrodenmaterial unterdrückt werden können.

[0040] Es ist ebenfalls wünschenswert, dass die oben genannten Schritte, insbesondere der Sinterschritt, mit Haltern guter Gasdurchlässigkeit durchgeführt werden, die auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers angeordnet werden. Wenn innerhalb des Schichtkörpers Elektroden-schicht-

ten vorliegen, wird die Diffusion der Atmosphäre blockiert und kommt es zwischen dem Bereich, der einige wenige Schichten von der Ober- und Unterseite entfernt liegt, und anderen Bereichen zu Unterschieden bei der Diffusion der Atmosphäre von den parallel zur Elektrode verlaufenden Oberflächen (Ober- und Unterseite) aus, was zu einer Schwankung der Eigenschaften führt. Es ist außerdem wünschenswert, den Schichtkörper im Sinterschritt mit einem auf ihm angeordneten Gewicht in ein Schiffchen zu setzen, um eine Verformung der Lagen zu unterdrücken. Allerdings haben das Gewicht und das Schiffchen die Wirkung, den Schichtkörper von der Atmosphäre abzuschirmen, sodass die Atmosphäre nicht ausreichend in die Ober- und Unterseite eindiffundiert, die sich in direktem Kontakt mit diesen Abschirmungen befinden. Es besteht daher die Tendenz, dass es zwischen dem mittleren Bereich und dem Bereich einiger weniger oberer und unterer Schichten zu einer Verformung kommt. Aus diesem Grund wird der Schichtkörper im Sinterschritt vorzugsweise zwischen zum Beispiel Lüftungsplatten angeordnet, die auf die Ober- und Unterseite des Körpers gesetzt werden, und es werden außen Abstandsschichten mit guter Gasdurchlässigkeit vorgesehen, um die Atmosphäre gleichmäßig über die Ober- und Unterseite des Schichtkörpers zu verteilen. Die sich in direktem Kontakt mit dem Schichtkörper befindende Lüftungsplatte ist vorzugsweise aus Materialien gebildet, die mit dem Schichtkörper keine Reaktion eingehen. Auf diese Weise können die Unterschiede bei der Verteilung der Atmosphäre zwischen dem Bereich der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers und dem mittleren Bereich, in dem die Atmosphäre von den Seitenflächen aus eindiffundiert, verringert werden. Dadurch kann eine Verformung durch Unterschiede bei der Verteilung der Atmosphäre unterdrückt werden, und es werden die Unterschiede zwischen der Diffusion der Atmosphäre von den Seitenflächen aus und von der Ober- und Unterseite aus verringert, sodass das Auftreten von Eigenschaftsschwankungen unwahrscheinlich ist.

[0041] Es ist ebenfalls wünschenswert, dass der vor dem Sinterschritt erfolgende Reduktionsbehandlungsschritt mit Haltern guter Gasdurchlässigkeit vorgenommen wird, die auf die Ober- und Unterseite, insbesondere auf die Unterseite des Schichtkörpers, gesetzt werden. Wenn innerhalb des Schichtkörpers Elektroden-schichten vorliegen, ist davon auszugehen, dass es zu keiner Diffusion der Atmosphäre von den parallel zur Innenelektrode verlaufenden Oberflächen (Ober- und Unterseite) aus kommt und dass die Diffusion der Atmosphäre blockiert wird, wenn sich ein Abschirmkörper in direktem Kontakt mit der Ober- oder Unterseite befindet. Der Abschirmkörper kann zum Beispiel ein Gewicht oder ein Schiffchen sein. Da die Diffusion der Atmosphäre vor allem von den senkrecht zu den Innenelektroden verlaufenden Oberflächen (Seitenflächen) aus erfolgt, erfordert die Reduktion der Innenelektrode im Inneren des Schichtkörpers viel Zeit oder findet überhaupt nicht statt. Wenn mehrere Schichtkörper gemeinsam und gleichzeitig einer Reduktionsbehandlung unterzogen werden, ist sogar die Diffusion der Atmosphäre von den zu der Innenelektrode senkrechten Oberflächen (Seitenflächen) aus schwer, wenn die Oberseite der vielen auf einem Schiffchen aufgeschichteten Schichtkörper von einem großen Gewicht bedeckt ist, was zu Schwankungen bei der Reduktion der Innenelektrode führt.

[0042] Die Reduktionsbehandlung erfolgt daher im Reduktionsbehandlungsschritt vorzugsweise so, dass der Schichtkörper unter Anordnung einer Abstandsschicht mit guter Gasdurchlässigkeit unter dem Schichtkörper von der Bodenfläche des Schiffchens angehoben wird, damit von der Unterseite her eine gute Lüftung gewährleistet wird.

[0043] Die gleiche Abstandsschicht wie auf der Unterseite kann auch auf der Oberseite angeordnet werden, sodass der Schichtkörper in Vertikalrichtung von beiden Seiten bedeckt ist, oder die Oberseite des Schichtkörpers kann offen bleiben, um eine gute Lüftung in Vertikalrichtung zu gewährleisten. Die Unterschiede zwischen der Diffusion der Atmosphäre von den zu der Innenelektrode parallel verlaufenden Oberflächen (Ober- und Unterseite) und der Diffusion der Atmosphäre von den zu der Innenelektrode senkrecht verlaufenden Flächen (Seitenflächen) können dadurch verringert werden, sodass eine gleichmäßige Reduzierung der Innenelektrode des Schichtkörpers erreicht werden kann.

[0044] Abgesehen davon können im Reduktionsbehandlungsschritt anstelle von oder zusätzlich zu den Abstandsschichten Lüftungsplatten eingesetzt werden. Um eine ausreichende Gasdurchlässigkeit zu gewährleisten, werden vorzugsweise Lüftungsplatten verwendet, die aus einem Material mit hoher Porosität gebildet sind. Aus den oben genannten Gründen ist die Verwendung eines Gewichts unerwünscht und sollte möglichst vermieden werden. Wenn der Schichtkörper allerdings ein rechteckiger Quader ist, der in der zu der Ebene der Innenelektrode senkrechten Richtung eine große Dicke hat, findet die Diffusion der Atmosphäre dagegen vor allem von den zu der Innenelektrode senkrechten Oberflächen (Seitenflächen) aus statt und ist es wünschenswert, Lüftungsplatten, Gewichte und dergleichen einzusetzen, um die Diffusionsunterschiede der Atmosphäre zwischen dem mittleren Abschnitt und dem Endabschnitt des rechteckigen Quaders zu verringern.

[0045] Für die Lüftungsplatten wird vorteilhaft eine gasdurchlässige Substanz eingesetzt, die mit dem im Schichtkörper enthaltenen PbO keine Reaktion eingeht und ausreichend Poren hat, beispielsweise Erdalkalimetalloxide wie MgO, CaO, SrO usw. Um eine ausreichende Lüftung zu gewährleisten, sollte die Porosität der Lüftungsplatten vorzugsweise 10% oder mehr betragen. Für die Abstandsschichten wird vorteilhaft ein Keramikwabenkörper aus beispielsweise Cordierit, Aluminiumoxid, Titanoxid und dergleichen verwendet. Bei dem Entfettungs- und Reduktionsbehandlungsschritt sind für die Substanzen nicht nur Keramiken geeignet, sondern können auch Metalle oder dergleichen eingesetzt werden, sofern sie ausreichend gasdurchlässig sind und der Entfettungs- und Reduktionsbehandlung widerstehen. Wenn ein Metall verwendet wird, ist das Metall vorzugsweise mit einem der in den Innenelektroden-schichten des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch. Die Form ist nicht auf einen Wabenkörper beschränkt und kann einem porösen Körper, einer Gitterplatte, einem Gitterkörper oder dergleichen entsprechen.

[0046] Es ist zwar wünschenswert, dass die Lüftungsplatten und Abstandsschichten jeweils eine identische Form haben und in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers angeordnet werden, doch ist dies nicht unbedingt erforderlich, solange das Diffusionsvermögen des Atmosphärgases auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers im Wesentlichen das gleiche ist, wenn auf der Ober- und Unterseite Lüftungsplatten oder Abstandsschichten verschiedener Größe oder Form verwendet werden. Abgesehen davon kann auch nur eine Abstandsschicht auf entweder der Ober- oder der Unterseite des Schichtkörpers vorgesehen werden, so zum Beispiel lediglich auf der Unterseite, auf der das Diffusionsvermögen des Atmosphärgases eher gering ist. Im Sinterschritt kann der Schichtkörper von einer Lüftungsplatte getragen werden, die mit dem Schichtkörper keine Reaktion eingeht, wobei auf den Schichtkörper vorzugsweise ein Gewicht gesetzt wird, um die Verformung der Lagen zu unterdrücken. Als Gewicht kann beispielsweise eine Keramik-

platte aus MgO oder dergleichen verwendet werden, die größer als der Schichtkörper ist. Das Gewicht kann aus einem Metall gebildet sein, und in diesem Fall vorzugsweise aus einem Metall, das mit einem der in den Innenelektroden-schichten des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist.

[0047] Wenn das auf diese Weise erhaltene Schichtdielektrikum als piezoelektrischer Aktuator oder dergleichen verwendet wird, werden außerdem noch Seitenelektroden ausgebildet, indem auf die Seitenflächen des Schichtkörpers eine Elektrodenpaste aufgebracht und diese gesintert wird, damit sich zwischen den Innenelektroden ein leitender Weg ergibt. Danach werden die Seitenelektroden mit Außenelektroden verbunden, und es wird eine Polarisationsbehandlung durchgeführt, damit sich der piezoelektrische Aktuator oder dergleichen ergibt.

[0048] Im Folgenden werden bestimmte Ausführungsbeispiele für das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben, mit denen sich ein Schichtdielektrikum herstellen lässt.

#### Vorbereitungsschritt für die Ausgangsmaterialien des Dielektrikums

[0049] Als erstes wurde zunächst das zu dem Oxiddielektrikum hinzuzufügende Hilfsoxid vorbereitet. Hochreine Pulver aus Bleioxid und Wolframoxid, aus dem sich das Hilfsoxid zusammensetzen sollte, wurden in einem Mischverhältnis von 83,5 Mol-% PbO : 16,5% WO<sub>3</sub> abgewogen. Diese Pulver wurden trocken vermisch und dann zwei Stunden lang in Umgebungsatmosphäre gesintert, sodass sich ein vorgebranntes Hilfsoxidpulver (chemische Formel: Pb<sub>0,835</sub>WO<sub>0,165</sub>O<sub>1,33</sub>) ergab, in dem Teile des PbO und WO<sub>3</sub> miteinander reagiert hatten. Dann wurde dieses vorgebrannte Hilfsoxidpulver mit Hilfe einer Medienumwälzmühle gemahlen und getrocknet, sodass sich ein Hilfsoxidpulver mit erhöhtem Reaktionsvermögen ergab.

[0050] Um Oxiddielektrika mit einer Endzusammensetzung von (Pb<sub>0,91</sub>O<sub>0,09</sub>) (Zr<sub>0,530</sub>Ti<sub>0,452</sub> (Y<sub>0,5</sub>Nb<sub>0,5</sub>)<sub>0,01</sub>)O<sub>3</sub> + 0,5 Atom-% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erhalten, wurden getrennt davon hochreine Ausgangsmaterialpulver aus Bleioxid, Strontiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Yttriumoxid, Nioboxid und Manganoxid abgewogen. Diese Pulver wurden trocken gemischt und 7 Stunden lang bei 850°C in Umgebungsatmosphäre vorgebrannt, sodass sich ein vorgebranntes dielektrisches Pulver ergab. Zuvor wurden 2,5 Liter Wasser und ein Dispersionsmittel (2,5 Gew.-% bezogen auf das vorgebrannte dielektrische Pulver) gemischt und allmählich 4,7 kg des vorgebrannten Dielektrikumpulvers in dieses Gemisch eingemischt, sodass sich eine Schlämme aus vorgebranntem dielektrischem Pulver ergab. Diese Schlämme des vorgebrannten dielektrischen Pulvers wurde mit Hilfe einer Kugelmühle (einer Medienumwälzmühle) gemischt und gemahlen, um den Teilchendurchmesser auf 0,2 µm oder weniger einzustellen.

[0051] Nachdem das vorgebrannte Pulverdielektrikum mit der Medienumwälzmühle behandelt worden war, um die Schlämme des vorgebrannten Pulverdielektrikums zu erzielen, wurden in die Schlämme bezogen auf das Gesamtgewicht des vorgebrannten Pulverdielektrikums 4 Gew.-% Bindemittel und 1,9 Gew.-% Trennmittel sowie bezogen auf 1600 g des vorgebrannten Pulverdielektrikums 13,5 g des wie oben beschrieben erzielten Hilfsoxids (0,5 Mol-% Pb<sub>0,835</sub>WO<sub>0,165</sub>O<sub>1,33</sub>) eingemischt. Nach 3 Stunden Rühren wurde das Gemisch mit Hilfe eines Sprühtrockners getrocknet und ein Granulatpulver des vorgebrannten Dielektrikums erzielt.

#### Schichtkörperbildeschritt

[0052] Zu dem auf diese Weise erzielten Granulatpulver wurden ein Lösungsmittel, ein Bindemittel, ein Dispersionsmittel und dergleichen hinzugegeben, wobei das Gemisch, nachdem es über Nacht mit Hilfe einer Kugelmühle gemahlen und gemischt worden war, unter Vakuum entgast wurde. Dann wurde das Gemisch unter Verwendung einer Rakelvorrichtung mit einem Rakelabstand von 125 µm zu Grünlagen geformt. Die Grünlagen wurden bei 80°C getrocknet und mit einem Lagenschneider in eine Größe von 100 mm × 150 mm geschnitten, sodass sich eine vorbestimmte Anzahl Grünlagen identischer Form ergab.

[0053] Als Nächstes wurde die Elektrodenpaste vorbereitet, indem 1,11 g Cu-Pulver (1050YP, hergestellt von Mitsui Kinzoku Co.) und 0,09 g eines Begleitpulvers zu 1800 g CuO-Paste (mit 50 Gew.-% CuO und einer spezifischen Oberfläche von 10 m<sup>2</sup>/g) hinzugegeben und in einer Zentrifugalbewegungs- und Entgasungsvorrichtung gemischt wurden. Unter dem Begleitpulver ist hierbei ein Pulvermaterial zu verstehen, das mindestens eines der Elemente enthält, die das Oxiddielektrikum, etwa PZT, bilden, und das zur Elektrode hinzugefügt wird, um die Bindefestigkeit zwischen den Elektrodenschichten und den dielektrischen Schichten zu verbessern und die Schrumpfung der Elektrodenschichten und der dielektrischen Schichten in Einklang zu bringen.

[0054] Diese Elektrodenpaste wurde mit Hilfe einer Siebdruckmaschine in einem vorbestimmten Druckmuster mit einer Dicke von 5–8 µm auf die Oberseite jeder Grünlage aufgedruckt und 1 Stunde lang bei 130°C getrocknet. Dann wurden 20 Grünlagen mit der darauf aufgedruckten Elektrode (und drei weitere Blindgrünlagen ohne auf der Ober- und Unterseite aufgedruckte Elektrode) aufeinander geschichtet, mit einer Lagenpresshalterung fixiert und unter Wärme und Druck 10 Minuten lang bei 120°C und 80 kg/m<sup>2</sup> gepresst, sodass sich ein Ausgangsblock ergab. Der wie oben beschrieben unter Wärme und Druck gepresste Ausgangsblock wurde mit einem Lagenschneider auf die Größe 9 mm × 9 mm geschnitten.

[0055] Der Ausgangsblock wurde zwar bei diesem Ausgangsbeispiel auf die Größe 9 mm × 9 mm geschnitten, doch ergeben sich die gleichen günstigen Wirkungen auch dann, wenn die Erfindung bei einer Größe von 2 mm × 2 mm oder mehr Anwendung findet. Außerdem ist die Anzahl der aufeinander geschichteten Lagen nicht wie bei diesem Ausführungsbeispiel auf 20 Lagen beschränkt, sondern es kann bei der Erfindung auch eine beliebige Anzahl Lagen übereinander geschichtet werden. Wenn die Dicke 2 mm oder mehr und das Gesamtvolumen 8 mm<sup>3</sup> oder mehr beträgt, lassen sich mit der Erfindung im Allgemeinen die günstigen Wirkungen von geringeren Unterschieden bei der Verteilung der dem Schichtkörper zugeführten Atmosphäre und eines großen und homogenen Dielektrikums erreichen.

[0056] Als Nächstes kam eine Aufschichtungsvorrichtung zum Einsatz, um 10 Minuten lang eine Pressung unter Wärme und Druck bei 120°C und 160 kg/m<sup>2</sup> durchzuführen, sodass sich eine wie in Fig. 1(a) gezeigte Schichtkörpereinheit 11 (9 mm × 9 mm × 2 mm) ergab, die aus dielektrischen Oxidschichten 2 und Innenelektrodenschichten 3 bestand. Die Innenelektrodenschichten 3 waren dabei so angeordnet, dass sich Schichten mit einem aufgedruckten Muster 31, bei dem die Elektrode auf der rechten Seite frei lag, und Schichten mit einem aufgedruckten Muster 32, bei dem die Elektrode auf der linken Seite frei lag, abwechselten. 20 solcher Schichtkörpereinheiten 11 wurden übereinander geschichtet und erneut unter Wärme und Druck 10 Minuten lang bei 80°C und 500 kg/m<sup>2</sup> gepresst, sodass sich ein wie in Fig.

1(b) gezeigter Schichtkörper 1 (9 mm × 9 mm × 40 mm) ergab, der aus dielektrischen Oxidschichten 2 und Innenelektroden-schichten 3 bestand.

#### Entfettungsschritt

[0057] Wie in Fig. 2(a) gezeigt ist, wurden als Lüftungsplatten oberhalb und unterhalb des erzielten Schichtkörpers 1 MgO-Platten 4 (15 mm × 15 mm × 1 mm) mit 20% Porosität angeordnet und diese dann in ein MgO-Schiffchen gesetzt. Das Entfetten erfolgte in Umgebungsatmosphäre, indem die Temperatur entsprechend dem in Fig. 2(d) gezeigten Entfettungsverlauf (Entfettungsmaximaltemperatur: 500°C) gesteuert wurde. Es wurden zwar auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers als Lüftungsplatten MgO-Platten 4 identischer Größe verwendet, die Lüftungsplatten können jedoch auch aus einem beliebigen anderen Material bestehen, sofern sie Keramikplatten mit mindestens 10% Porosität darstellen. Die Größe der Lüftungsplatten kann unterschiedlich sein, sofern eine im Großen und Ganzen vergleichbare Lüftung gewährleistet werden kann.

[0058] Bei diesem Ausführungsbeispiel wurde die MgO-Platte 4 zwar direkt auf die Bodenfläche des Schiffchens gesetzt, doch kann zwischen der MgO-Platte 4 und dem Schiffchen auch, wie in Fig. 2(b) gezeigt ist, als Abstandsschicht ein Cordieritwabenkörper 5 vorgesehen werden, um die Lüftung des unteren Bereichs zu verbessern. Die Abstandsschicht ist nicht auf Cordierit beschränkt und kann auch aus anderen Materialien bestehen, beispielsweise aus Aluminiumoxid, Titandioxid, Metall oder dergleichen, oder kann abgesehen von einem Wabenkörper auch eine andere Form wie die eines porösen Körpers, einer Gitterplatte, eines Gitterkörpers oder dergleichen einnehmen. Wie in Fig. 2(c) gezeigt ist, kann anstelle der MgO-Platte 4 als Lüftungsplatte auch eine Metallgitterplatte 6 als Abstandsschicht eingesetzt werden.

#### Cu-Reduktionsbehandlungsschritt

[0059] Die Reduktionsbehandlung des entfetteten Schichtkörpers 1 erfolgte entsprechend dem in Fig. 3 gezeigten Reduktionsbehandlungsverlauf. In einer 5000 ml Ar-H<sub>2</sub> (1%) und 6,5 ~ 6 ml (reinen) O<sub>2</sub> enthaltenden Atmosphäre wurde der Sauerstoffpartialdruck während der Reduktionsbehandlung gesteuert, indem außerhalb des Ofens ein Sauerstoffpartialdruck von bis zu  $1 \times 10^{-23,5}$  atm verwendet wurde. Die Behandlungstemperatur (Maximaltemperatur) betrug etwa 350°C, wobei diese Temperatur 12 Stunden lang gehalten wurde.

[0060] Die Reduktionsbehandlung erfolgte wie bei dem oben beschriebenen Entfettungsschritt mit in das Schiffchen gesetztem Schichtkörper 1 und mit MgO-Platten 4, die als Lüftungsplatten auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers 1 angeordnet waren. Die Lüftung in dem unterem Bereich kann jedoch auch gewährleistet werden, wenn anstelle der MgO-Platte 4 eine Metallgitterplatte 6 als Abstandsschicht verwendet wird oder wenn zwischen der MgO-Platte 4 und dem Schiffchen ein Cordieritwabenkörper 5 als Abstandsschicht vorgesehen wird.

[0061] Als Material für die Innenwand des Ofens wird rostfreies Metall verwendet, das eher mit Sauerstoff reagiert als das Elektrodenmaterial. Bei diesem Aufbau reagiert die Ofenwand in einer Atmosphäre mit einem gewissen Sauerstoffpartialdruck mit der Spurenmenge Sauerstoff, sodass sich eine Oxidüberzugsschicht bildet, die reversibel mit Sauerstoff reagieren kann, sodass sie, wenn der Sauerstoffpartialdruck zur reduzierenden Seite abweicht, Sauerstoff abgeben und, wenn der Sauerstoffpartialdruck zur Oxidati-

onsseite abweicht, Sauerstoff speichern kann, wodurch die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks konstant bleibt. Abgesehen davon wird die Ofenwand in einer Atmosphäre, in der das Elektrodenmaterial etwas oxidieren würde, vor dem Elektrodenmaterial oxidiert und schützt das Cu-Elektrodenmaterial vor der Oxidation.

[0062] Im Hinblick auf die Atmosphäre während der Reduktionsbehandlung bestehen keine besonderen Beschränkungen für die Gaskonzentration oder für den Behandlungsumfang, solange außerhalb des Ofens ein Sauerstoffpartialdruck im Bereich von  $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-25}$  atm erreicht wird. (In diesem Zustand liegt das effektive Verhältnis des dem Ofen zugeführten H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Bereich H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 50:50 ~ 5,5). Die Behandlungstemperatur kann im Bereich 305 ~ 400°C und die Verweildauer im Bereich 0,25 ~ 16 Stunden liegen.

#### Reduktionssinterschritt

[0063] Nach der Reduktionsbehandlung wurde der Schichtkörper 1 in das MgO-Schiffchen gesetzt und in einer reduzierenden Atmosphäre gesintert. Der in diesem Schritt verwendete Halteraufbau ist in den Fig. 4(a), (b) gezeigt. Ober- und unterhalb des Schichtkörpers 1 wurden MgO-Platten 4 (15 mm × 15 mm × 1 mm) und Cordieritwabenkörper 5 angeordnet, und auf der Oberseite befand sich ein MgO-Gewicht 7 (1 ~ 10 g). Die äußere Form des MgO-Gewichts 7 entsprach ungefähr der der MgO-Platte 4. Um außerdem bei hohen Temperaturen eine Schwankung der Zusammensetzung infolge eines Abdampfens von PbO aus dem Schichtkörper 1 zu vermeiden, wurde am Außenrand der Bodenfläche des Schiffchens eine geeignete Menge (insgesamt 32 g) Bleizirconat (PbZrO<sub>3</sub>) 8 angeordnet.

[0064] Dabei wurden oberhalb und unterhalb des Schichtkörpers 1 MgO-Platten 4 und Cordieritwabenkörper 5 gleicher Porosität und gleicher Größe angeordnet, wie in den Fig. 4(d), (e) gezeigt ist. Wenn Lüftungsplatten oder Abstandsschichten gleicher Größe verwendet werden, sollte die Porosität des Materials im Wesentlichen die gleiche sein. Der Cordieritwabenkörper 5 kann abhängig von der Richtung, mit der er herausgeschnitten wurde, auf zwei verschiedene Weisen positioniert werden. Er kann in einer Richtung herausgeschnitten worden sein, in der seine Poren wie in Fig. 4(f) gezeigt zu den MgO-Platten 4 senkrecht sind, oder in einer Richtung, in der seine Poren wie in Fig. 4(g) gezeigt zu den MgO-Platten 4 parallel sind.

[0065] In diesem Ausführungsbeispiel wurden zwar MgO-Platten 4 als Lüftungsplatten verwendet, doch können die Lüftungsplatten aus einem beliebigen Material bestehen, solange es nicht mit der PbO enthaltenden Verbindung reagiert. So können zum Beispiel CaO-Platten oder SrO-Platten, vorzugsweise mit einer Porosität von 10% oder mehr, verwendet werden.

[0066] Wie in Fig. 5 gezeigt ist, wurde das Schiffchen mit dem darauf wie oben beschrieben angeordneten Schichtkörper 1 in einen Ofen gesetzt, der das Sintern des Schichtkörpers in einer reduzierenden Atmosphäre erlaubte. Die Reduktionssinterung erfolgte, indem den in den Fig. 6(a) bis 6(c) gezeigten Temperatur- und Atmosphärenverläufen gefolgt wurde.

[0067] Wie in Fig. 5 gezeigt ist, waren mit der Ofenkammer Rohre verbunden, um (reines) CO<sub>2</sub>, 5000 ml Ar-CO (10%) und (reines) O<sub>2</sub> einzuleiten, und konnte der jeweilige Gasstrom mit Hilfe einer Massenstromsteuerung eingestellt werden.

[0068] Für das Material der Innenwand des Ofens wurde ein rostfreies Metall verwendet, das gegenüber Sauerstoff ein höheres Reaktionsvermögen hatte als das Elektrodenma-



terial. Bei diesem Aufbau reagiert die Ofenwand in einer Atmosphäre mit einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck mit den Sauerstoffspuren, sodass sich ein Oxidüberzug bildet, der reversibel mit Sauerstoff reagieren kann, sodass er, wenn der Sauerstoffpartialdruck zur reduzierenden Seite abweicht, Sauerstoff freigeben und, wenn der Sauerstoffpartialdruck zur Oxidationsseite abweicht, Sauerstoff speichern kann. Dadurch bleibt die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks konstant. Außerdem oxidiert die Ofenwand in einer Atmosphäre, in der das Elektrodenmaterial leicht oxidiert würde, vor dem Elektrodenmaterial und schützt das Cu-Elektrodenmaterial vor Oxidation.

[0069] Die Temperatur wurde erhöht, indem dem in Fig. 6(a) gezeigten Temperatur- und Atmosphärenverlauf gefolgt wurde, wobei die Sintertemperatur von etwa 950°C ungefähr vier Stunden lang bei einem Sauerstoffpartialdruck innerhalb des Ofens von  $1 \times 10^{-6}$  atm beibehalten wurde, sodass sich ein gesintertes Dielektrikum ergab. Das Profil während dieser Reduktionssinterung entsprach dem in Fig. 6(b). Dabei konnte mit konstanter Temperatur und mit einem bezogen auf den Zielwert  $x$  innerhalb von  $10^y$  ( $y = x \pm 0,3$ ) atm konstanten Sauerstoffpartialdruck eine stabile Atmosphäre realisiert werden.

[0070] Der Temperatur-/Atmosphärenverlauf ist nicht auf den in Fig. 6(a) gezeigten Verlauf beschränkt. Oberhalb von 500°C kann die Reduktionssinterung innerhalb des in Fig. 6(c) gezeigten Bereichs von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck erfolgen. Wie in der Fig. 6(c) gezeigt ist, kann die gleiche Wirkung erzielt werden, wenn der Bereich des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit von der Sintertemperatur so eingestellt wird, dass keine Reduktion von PbO stattfindet und es zu keiner Oxidation von Cu kommt. Dabei ist es wünschenswert, dass die  $\text{CO}_2$ -,  $\text{CO}$ - und  $\text{O}_2$ -Gase dem Ofen im Verhältnis  $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 5000 : 500 \sim 0 : 20 \sim 0$  zugeführt werden. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs wird vorzugsweise im Bereich 300 ~ 20°C/Stunde eingestellt. Um den Sauerstoffpartialdruck zu steuern, ist es vorteilhafter, wie bei der Erfindung ein Puffergässystem aus  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ -Gas zu verwenden, als das Sintern in einer Inertgasatmosphäre wie in  $\text{N}_2$  durchzuführen, da, wenn zur Änderung des Sauerstoffpartialdrucks  $\text{O}_2$  hinzugegeben wird, die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks geringer und stabiler ist.

[0071] Im Allgemeinen zeigen Schichtdielektrika nach der Reduktionssinterung insgesamt eine Schrumpfung. Wenn sich die Verteilung der dem Schichtkörper 1 zugeführten Atmosphäre in Dickenrichtung des Schichtkörpers ändert, findet die Schrumpfung der Lagen nicht gleichmäßig statt und entwickelt sich in erster Linie dadurch eine wie in den Fig. 7 und 8 gezeigte Verformung mit durch den ganzen Schichtkörper gehenden Spannungen. Wenn sich eine solche Verformung entwickelt, können, wie in Fig. 7 gezeigt ist, gleichzeitig Hohlräume, Längsrisse zwischen den Lagen, eine Delamination zwischen den Lagen und dergleichen auftreten.

[0072] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind allerdings oben und unten als Abstandsschichten wirkende Cordieritwabenkörper 5 angeordnet, sodass die Atmosphäre mit dem auf den vorbestimmten Bereich eingestellten Sauerstoffpartialdruck gleichmäßig zu einer der Oberflächen der als Lüftungsplatte vorgesehenen MgO-Platte 4 diffundiert. Diese Atmosphäre geht durch die Poren in der MgO-Platte 4 hindurch und diffundiert zu der anderen Oberfläche der MgO-Platte. Dem Schichtkörper 1, der sich mit dieser Oberfläche in Kontakt befindet, wird also gleichmäßig eine ausreichende Menge der Atmosphäre zugeführt. Da die MgO-Platten 4 und die Cordieritwabenkörper 5 bezogen auf den Schichtkörper 1 in Vertikalrichtung symmetrisch angeord-

net sind, wird der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers 1 ungefähr die gleiche Atmosphärenmenge zugeführt, sodass es in der Ober- und Unterseite zu einer vergleichbaren Schrumpfung kommt. Mit diesem Aufbau können die Unterschiede bei der Schrumpfung zwischen dem Abschnitt aus wenigen oberen und unteren Schichten und anderen Abschnitten des Schichtkörpers 1 beseitigt werden, sodass ein Schichtdielektrikum mit gutem Erscheinungsbild erzielt werden kann, das eine nur geringe Verformung und Spannung zeigt.

[0073] Wenn vor dem Reduktionssintern in dem zum Reduzieren der Innenelektrode dienenden Reduktionsbehandlungsschritt eine Elektrodenpaste verwendet wird, die Oxide aus einem unedlen Metall wie Cu enthält, ändert sich der Reduktionsanteil in verschiedenen Abschnitten der Innenelektroden deutlich, wenn die obige Reduktionsbehandlung, wie in Fig. 10(a) gezeigt ist, mit direkt auf dem Schiffchen angeordneten Schichtkörper 1 erfolgt. So beträgt der Reduktionsanteil beispielsweise in dem oberen Oberflächenabschnitt, der zur Atmosphäre frei liegt, 100%, in dem unteren Oberflächenabschnitt, in dem die Lüftung durch die Oberfläche des Schiffchens blockiert wird, 87–100% und fällt im mittleren Abschnitt des Schichtkörpers stark auf 66–80%. Wenn dagegen, wie in Fig. 10(b) gezeigt ist, zwischen dem Schichtkörper 1 und dem Schiffchen ein hohler Abstandshalter 7 mit einer Cu-Gitterplatte 71 als Oberseite und Cu-Platten 71 als Seitenflächen und Unterseite angeordnet wird und die angesprochene Reduktionsbehandlung mit auf der Cu-Gitterplatte 72 angeordnetem Schichtkörper durchgeführt wird, beträgt der Reduktionsanteil in dem oberen und unteren Oberflächenabschnitt 100% und im inneren Abschnitt des Schichtkörpers 91–97%. Indem also die Unterschiede bei der Diffusion der Atmosphäre verringert werden, lässt sich der gesamte Schichtkörper 1 gleichmäßig reduzieren. Der oben angegebene Reduktionsanteil wurde festgestellt, nachdem der Schichtkörper der Reduktionsbehandlung unterzogen worden war, und zwar indem jeder Abschnitt isoliert und die Innenelektrode (Cu) unter Verwendung einer Röntgen-Dünnschicht-Analysetechnik quantitativ analysiert wurde.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums, mit dem Schritt Sintern eines Schichtkörpers (1) in einer reduzierenden Atmosphäre, der aus dielektrischen Oxidschichten (2) und aus Innenelektroden-schichten (3) besteht, deren Hauptbestandteil ein unedles Metall ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sinterschritt in einem Mischgas erfolgt, dessen Hauptbestandteil  $\text{CO}_2$ -Gas ist und das optionale Mengen  $\text{CO}$ -Gas und  $\text{O}_2$ -Gas enthält, und der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre auf einen vorbestimmten Bereich eingestellt wird, indem die Menge des  $\text{CO}$ -Gases und  $\text{O}_2$ -Gases eingestellt wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem das Verhältnis jedes Gasbestandteils in dem Mischgas, das dem Ofen in dem Sinterschritt zugeführt wird,  $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 5000 : 500 \sim 0 : 20 \sim 0$  beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem der Sauerstoffpartialdruck abhängig von der Sintertemperatur innerhalb eines Bereichs eingestellt wird, in dem es zu keiner Reduktion von Oxiden kommt, die die dielektrischen Oxidschichten (2) bilden, und die elektrische Leitfähigkeit des unedlen Metalls, das die Innenelektroden-schichten (3) bildet, nicht verschlechtert wird.

4. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, das vor dem Sinterschritt einen Reduktionsbehandlungsschritt umfasst, in dem der Schichtkörper (1) einer Wärmebehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre unterzogen wird und in dem der Sauerstoffpartialdruck im Atmosphärgas (Sauerstoffpartialdruck außerhalb des Ofens) im Bereich  $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-25}$  atm liegt.
5. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) oder in einer Position auf entweder der Ober- oder der Unterseite des Schichtkörpers und im Kontakt mit dem Schichtkörper Lüftungsplatten (4) vorgesehen werden, die aus einem Material gebildet sind, das mit dem Schichtkörper keine Reaktion eingeht.
6. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) oder in einer Position auf entweder der Ober- oder der Unterseite des Schichtkörpers Abstandsschichten (5; 6) angeordnet werden, die aus einem Wabenkörper, einem porösen Körper, einer Gitterplatte oder einem Gitterkörper bestehen, die aus einer Keramik oder aus einem Metall gebildet sind, das mit einem der in den Innenelektroden-schichten (3) des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem auf der Oberseite des Schichtkörpers (1) ein Gewicht (7) angeordnet wird, das aus einer Keramik oder aus einem Metall gebildet ist, das mit einem der in den Innenelektroden-schichten (3) des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist und dessen äußere Form größer als der Schichtkörper ist.
8. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 4, bei dem die Reduktionsbehandlung unter Verwendung von Lüftungsplatten (4) erfolgt, die in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) oder in einer Position auf entweder der Ober- oder der Unterseite des Schichtkörpers und im Kontakt mit dem Schichtkörper vorgesehen werden und die aus einem Material gebildet sind, das mit dem Schichtkörper keine Reaktion eingeht.
9. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 4, bei dem die Reduktionsbehandlung unter Verwendung von Abstandsschichten (5; 6) erfolgt, die in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) oder in einer Position auf entweder der Ober- oder der Unterseite des Schichtkörpers angeordnet werden und die aus einem Wabenkörper, einem porösen Körper, einer Gitterplatte oder einem Gitterkörper bestehen, die aus einer Keramik oder aus einem Metall gebildet sind, das mit einem der in den Innenelektroden-schichten (3) des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 4, bei dem die Reduktionsbehandlung unter Verwendung eines Gewichts (7) erfolgt, das auf der Oberseite des Schichtkörpers (1) angeordnet wird und aus einer Keramik oder aus einem Metall gebildet ist, das mit einem der in den Innenelektroden-schichten (3) des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist, und bei dem das Gewicht eine

- größere äußere Form als der Schichtkörper hat.
11. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem das Sintern unter Verwendung von Lüftungsplatten (4) erfolgt, die in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) oder in einer Position auf entweder der Ober- oder der Unterseite des Schichtkörpers und im Kontakt mit dem Schichtkörper vorgesehen werden und die aus einem Material gebildet sind, das mit dem Schichtkörper keine Reaktion eingeht.
12. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem das Sintern unter Verwendung von Abstandsschichten (5; 6) erfolgt, die in im Großen und Ganzen symmetrischen Positionen auf der Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) oder in einer Position auf entweder der Ober- oder der Unterseite des Schichtkörpers angeordnet werden und die aus einem Wabenkörper, einem porösen Körper, einer Gitterplatte oder einem Gitterkörper bestehen, die aus einer Keramik oder aus einem Metall gebildet sind, das mit einem der in den Innenelektroden-schichten (3) des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem das Sintern unter Verwendung eines Gewichts (7) erfolgt, das auf der Oberseite des Schichtkörpers (1) angeordnet wird und aus einer Keramik oder aus einem Metall gebildet ist, das mit einem der in den Innenelektroden-schichten (3) des Schichtkörpers enthaltenen Elemente identisch ist, und bei dem das Gewicht eine größere äußere Form als der Schichtkörper hat.
14. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem im Sinterschritt das Diffusionsvermögen des Atmosphärgases zur Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) im Wesentlichen das gleiche ist.
15. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 4, bei dem im Reduktionsbehandlungsschritt das Diffusionsvermögen des Atmosphärgases zur Ober- und Unterseite des Schichtkörpers (1) im Wesentlichen das gleiche ist.
16. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem der Schichtkörper (1) ein Gesamtvolumen von mindestens  $8 \text{ mm}^3$  hat.
17. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem der Schichtkörper (1) eine Dicke von mindestens 2 mm und eine Fläche parallel zur Innenelektrode (3) von mindestens  $4 \text{ mm}^2$  hat.
18. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem die Zusammensetzung der dielektrischen Oxidschichten (2) Blei enthält.
19. Verfahren zur Herstellung eines Schichtdielektrikums nach Anspruch 1, bei dem die Innenelektroden-schichten (3) des Schichtkörpers (1) als Hauptbestandteilselement Kupfer enthalten.

Fig.1(a)

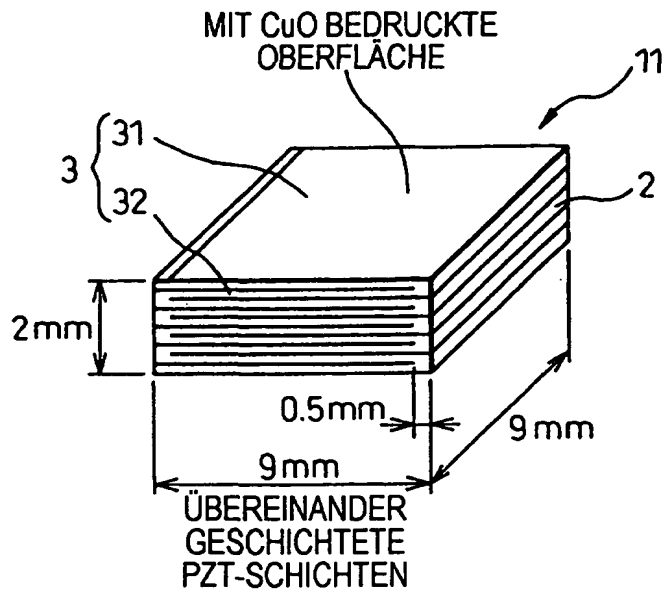
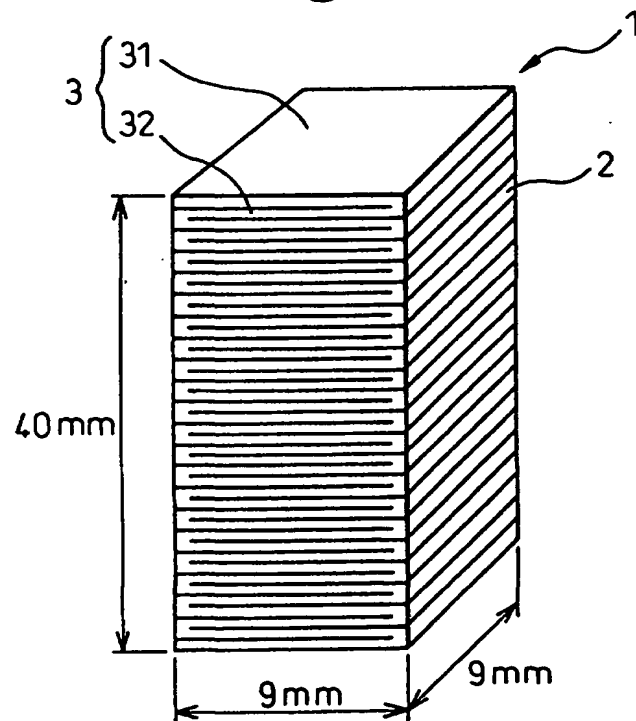


Fig.1(b)



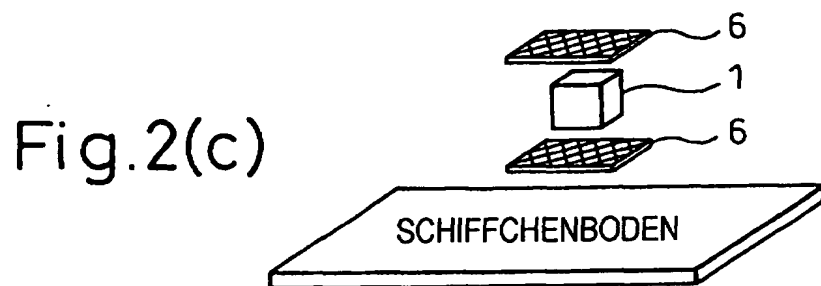
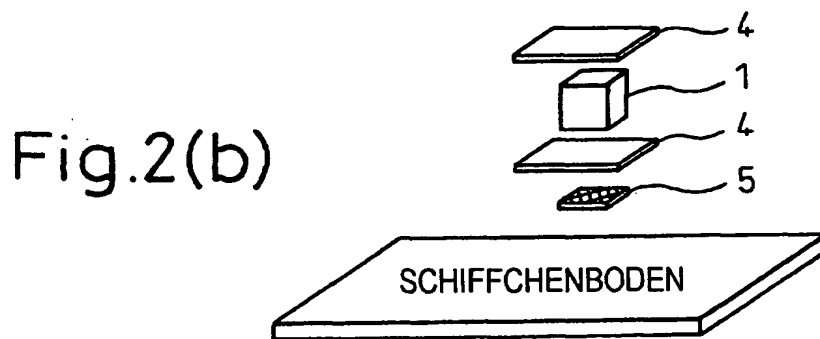
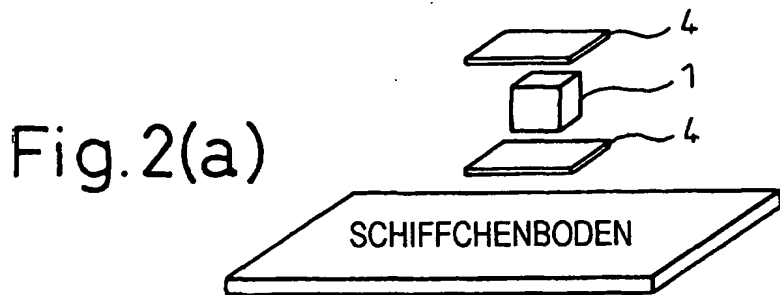


Fig. 2(d)

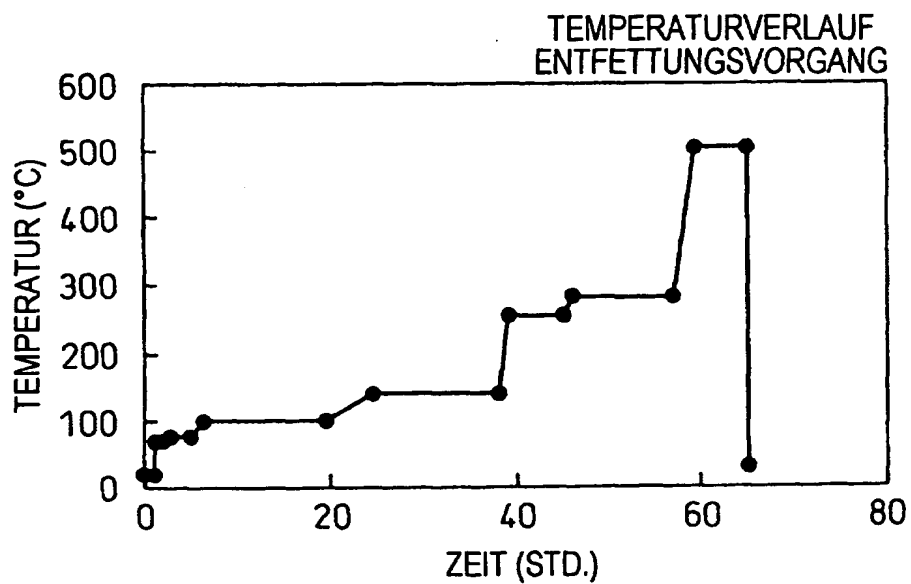


Fig. 3

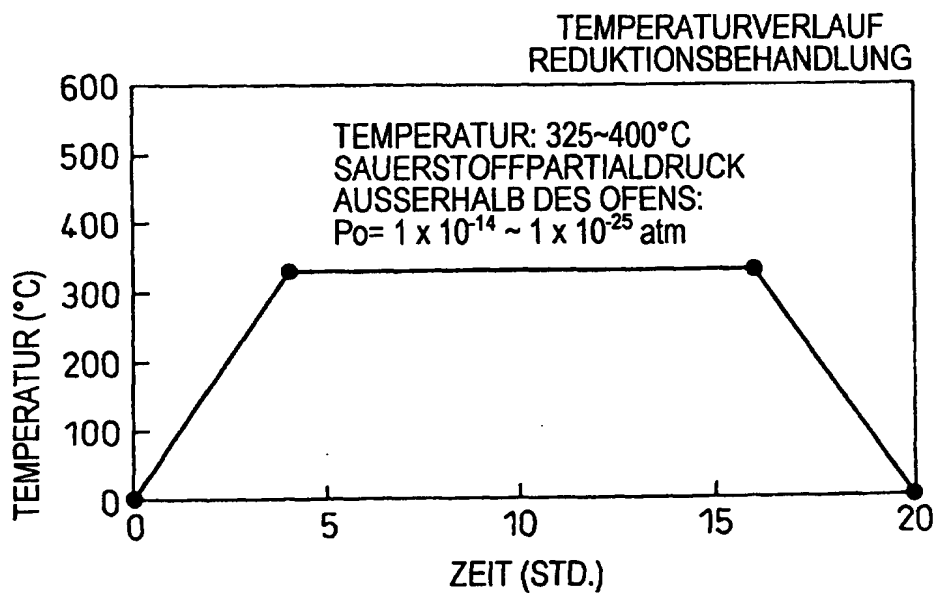


Fig.4(a)

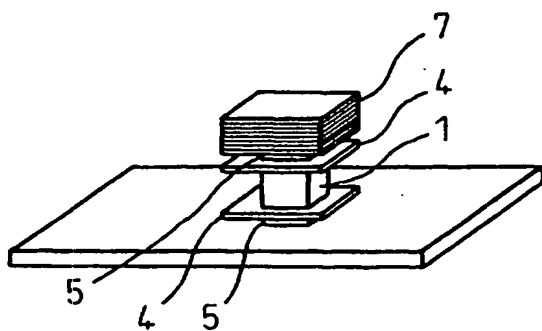


Fig.4(b)

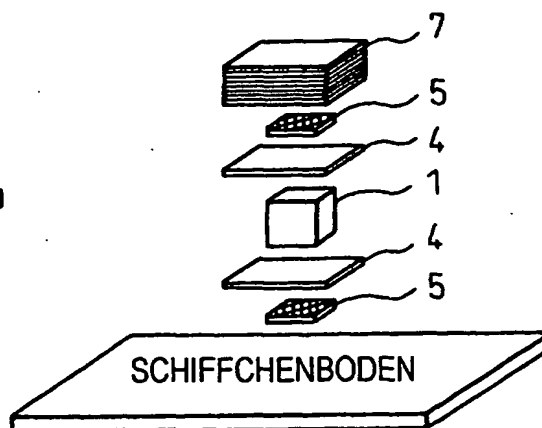


Fig. 4(c)

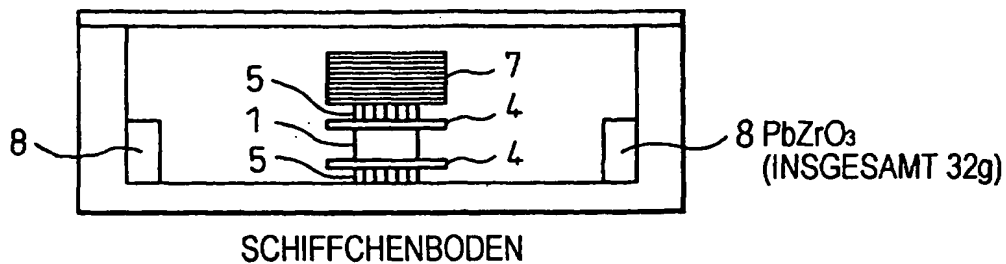


Fig. 4(d)

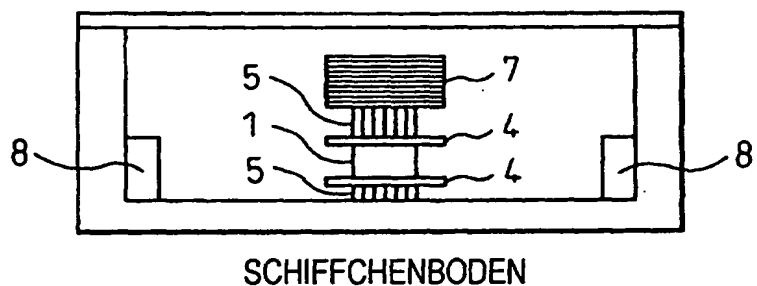


Fig. 4(e)

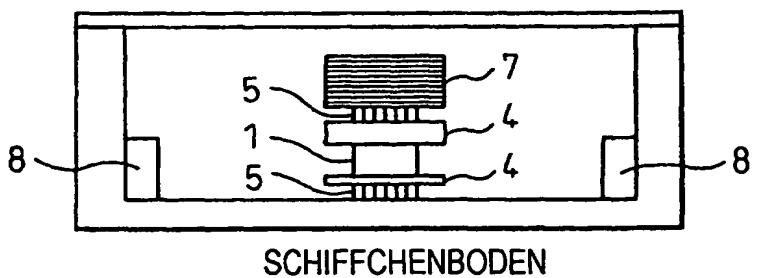
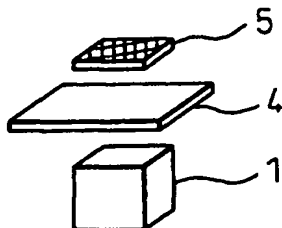
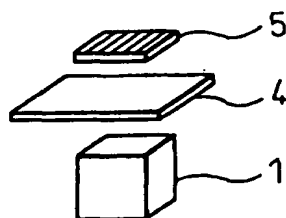


Fig. 4(f)



SCHNITT IN RICHTUNG,  
IN DER MgO-PLATTE SENKRECHT  
ZU POREN DES CORDIERITWABEN-  
KÖRPERS IST

Fig. 4(g)



SCHNITT IN RICHTUNG,  
IN DER MgO-PLATTE PARALLEL  
ZU POREN DES CORDIERITWABEN-  
KÖRPERS IST



Fig.5

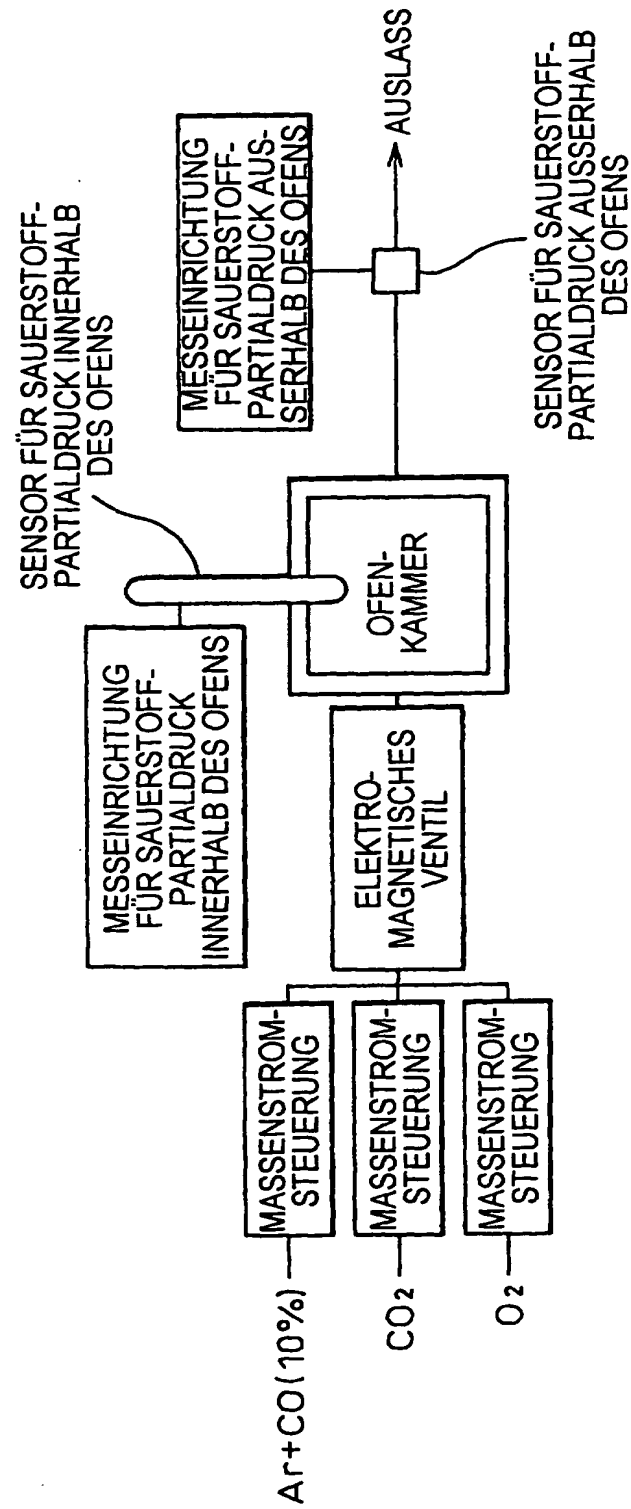


Fig. 6(a)

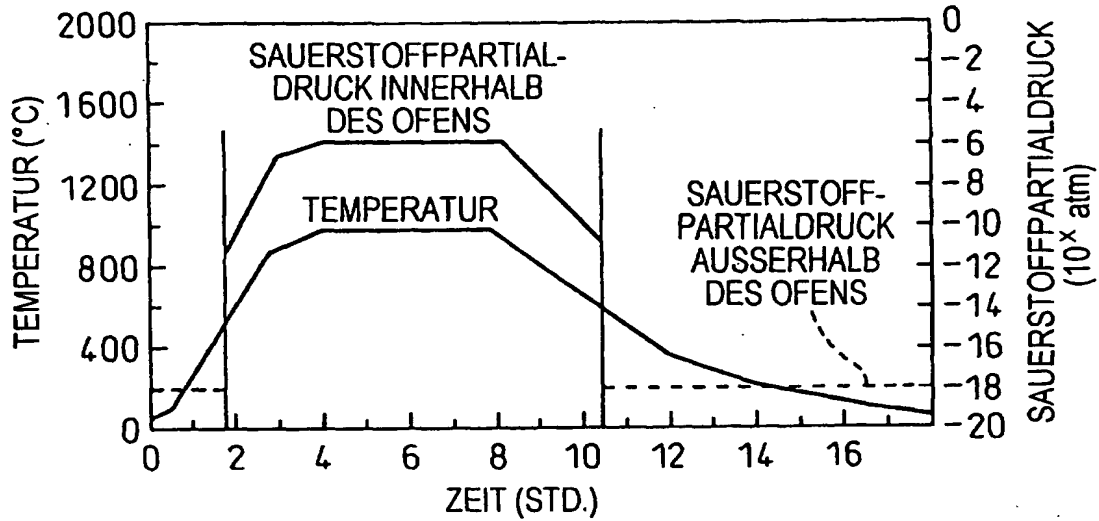


Fig. 6(b)

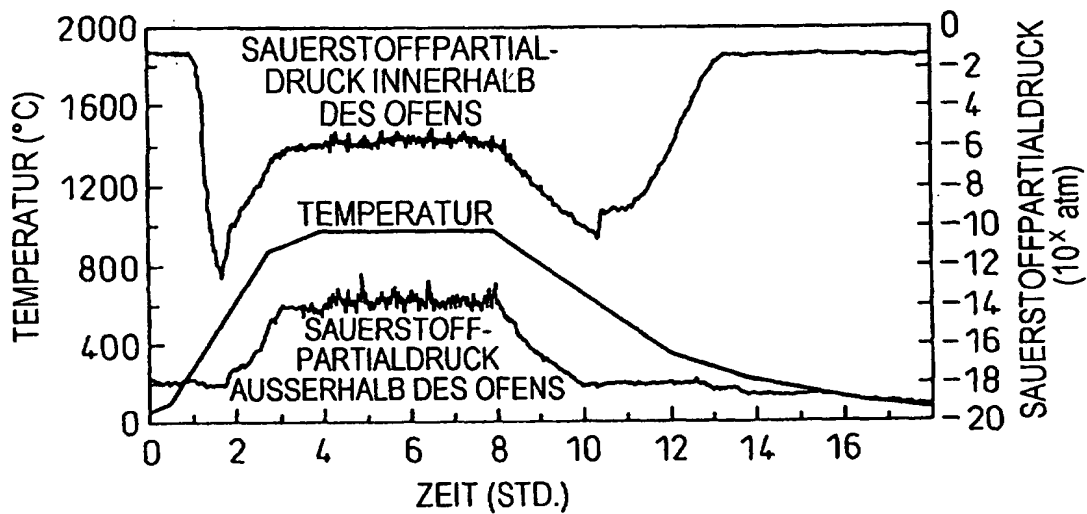


Fig. 6(c)

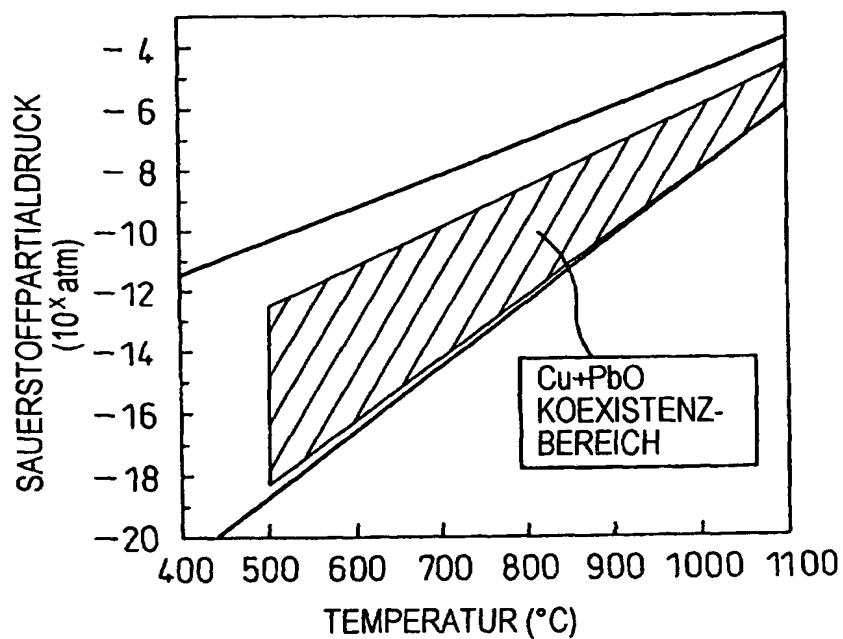


Fig.7

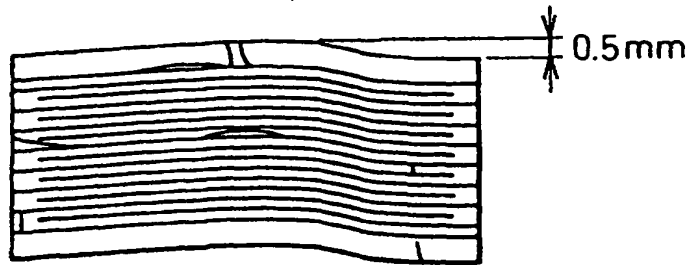


Fig.8

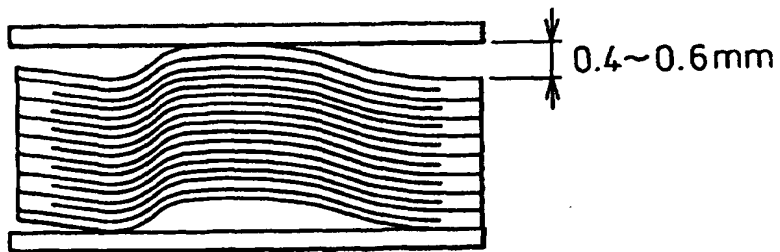


Fig.9

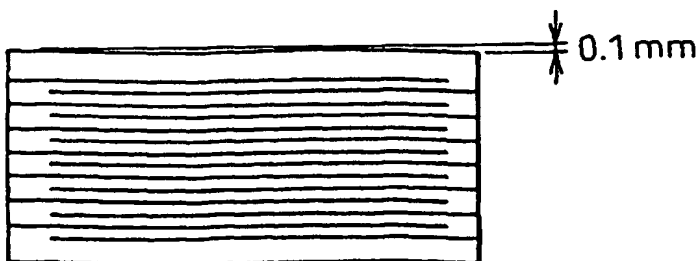


Fig. 10(a)

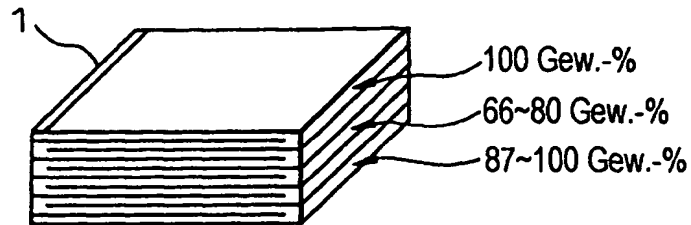


Fig. 10(b)

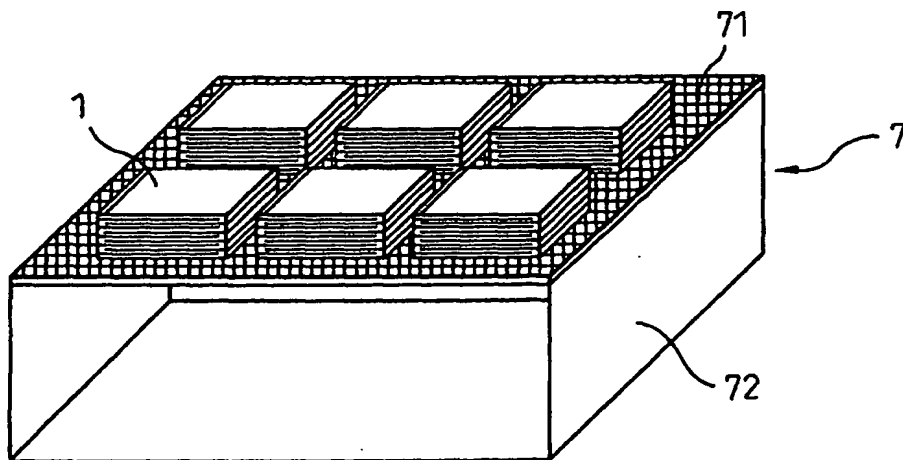


Fig. 10(c)

